

DISCHARGE PLASMA TREATING APPARATUS AND TREATING METHOD USING THE SAME

Publication number: JP2003019433

Publication date: 2003-01-21

Inventor: UEHARA TAKESHI

Applicant: SEKISUI CHEMICAL CO LTD

Classification:

- International: *H05H1/46; B01J19/08; C03C15/00; C23C16/50; C03C15/00; H05H1/46; B01J19/08; C03C15/00; C23C16/50; C03C15/00; (IPC1-7): C03C15/00; B01J19/08; C23C16/50; H05H1/46*

- European:

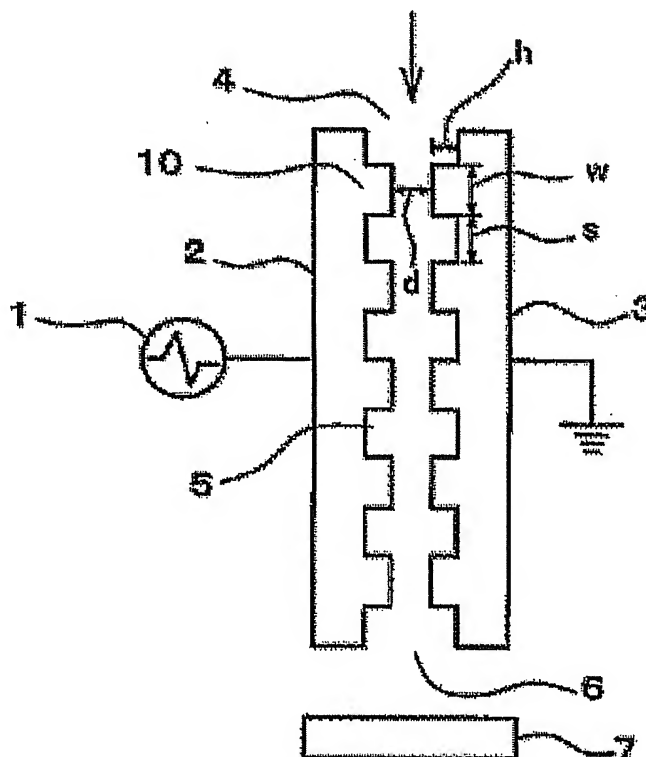
Application number: JP20010206531 20010706

Priority number(s): JP20010206531 20010706

Report a data error here

Abstract of JP2003019433

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a discharge plasmas treating apparatus having an electrode by which high density plasma is generated in a remote type plasma treating apparatus capable of dealing with high speed large surface area treatment and free from giving damage to a base material. **SOLUTION:** In the plasma treating apparatus in which the discharge plasma obtained by mounting a solid dielectric at least on one counter surface of the counter electrodes, introducing a treating gas in-between the electrodes and applying pulse like electric field under a nearly atmospheric pressure is guided to a material to be treated which is arranged outside the discharge space and brought into contact with the material. The counter surface of the electrode has projecting and recessed portions in such manner that rectangular parallelepipeds are arranged vertically to the flowing direction of a treating gas, and the surfaces of the electrodes which face each other are arranged so as to face the projecting surfaces each other and the recessed surfaces each other.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-19433
(P2003-19433A)

(43) 公開日 平成15年1月21日 (2003.1.21)

(51) Int.Cl.⁷ 識別記号

B 0 1 J 19/08
C 2 3 C 16/50
H 0 5 H 1/46
// C 0 3 C 15/00

F I

B 0 1 J 19/08
C 2 3 C 16/50
H 0 5 H 1/46
C 0 3 C 15/00

テーマコード* (参考)

E 4 G 0 5 9
4 G 0 7 5
M 4 K 0 3 0
A

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-206531(P2001-206531)

(22) 出願日 平成13年7月6日 (2001.7.6)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 上原 剛

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内

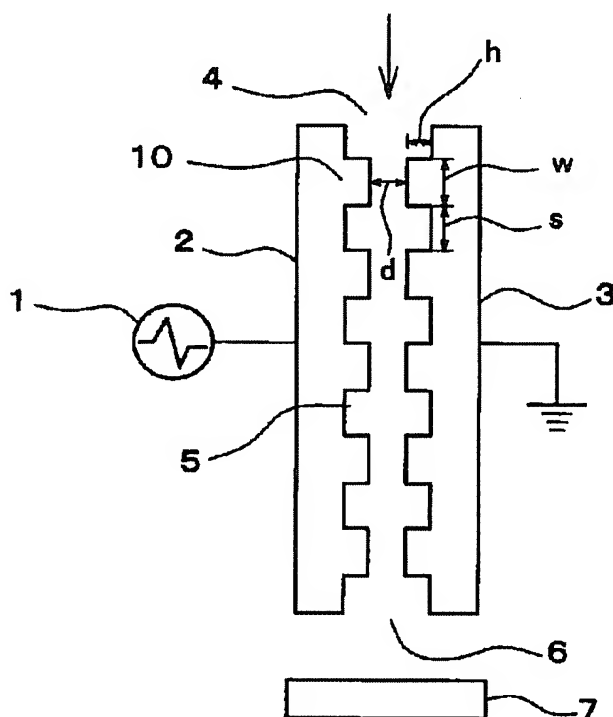
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 放電プラズマ処理装置及びそれをを用いた処理方法

(57) 【要約】

【課題】 高速処理及び大面積処理に対応可能でかつ、基材にダメージを与えないリモート型プラズマ処理装置において、高密度のプラズマを発生させる電極を有する放電プラズマ処理装置の提供。

【解決手段】 大気圧近傍の圧力下、対向する電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該電極間に処理ガスを導入しパルス状の電界を印加することにより得られる放電プラズマを、放電空間外に配置された被処理基材に誘導して接触させることを特徴とする放電プラズマ処理装置であって、電極の対向表面が処理ガスの流れ方向に垂直に直方体をならべたような凹凸を有し、両電極の互いに向き合う面が凸面同士及び凹面同士となるように配置されてなることを特徴とする放電プラズマ処理装置。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 大気圧近傍の圧力下、対向する電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該電極間に処理ガスを導入しパルス状の電界を印加することにより得られる放電プラズマを、放電空間外に配置された被処理基材に誘導して接触させることを特徴とする放電プラズマ処理装置であって、電極の対向表面が処理ガスの流れ方向に垂直に直方体をならべたような凹凸を有し、両電極の互いに向き合う面が凸面同士及び凹面同士となるように配置されてなることを特徴とする放電プラズマ処理装置。

【請求項2】 電極の対向表面の凹凸差が0.1～5mmであることを特徴とする請求項1に記載の放電プラズマ処理装置。

【請求項3】 大気圧近傍の圧力下、対向する電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該電極間に処理ガスを導入しパルス状の電界を印加することにより得られる放電プラズマを、放電空間外に配置された被処理基材に誘導して接触させることを特徴とする放電プラズマ処理装置であって、電極の表面が処理ガスの流れ方向に垂直に円柱を並べたような形状で、互いに向き合う面が円周の頂点同士となるように配置されてなることを特徴とする放電プラズマ処理装置。

【請求項4】 電極の対向表面を構成する円柱の直径が0.1～10mmであることを特徴とする請求項3に記載の放電プラズマ処理装置。

【請求項5】 パルス状の電界が、パルス立ち上がり及び／又は立ち下がり時間が10μs以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の放電プラズマ処理装置。

【請求項6】 パルス状の電界が、電界強度が10～1000kV/cmであることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の放電プラズマ処理装置。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項に記載の放電プラズマ処理装置を用いて被処理基材を処理する放電プラズマ処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、大気圧近傍の圧力下における常圧プラズマ処理装置に関し、特に、放電空間から離れた位置にある被処理体を常圧プラズマ処理する装置における対向電極間の距離を部分的に異ならせた装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から、低圧条件下でグロー放電プラズマを発生させて被処理体の表面改質、又は被処理体上に薄膜形成を行う方法が実用化されている。しかし、これらの低圧条件下における処理は、真空チャンバー、真空排気装置等が必要であり、表面処理装置は高価なものとなり、大面積基板等を処理する際にはほとんど用いら

れていなかった。このため、大気圧近傍の圧力下で放電プラズマを発生させる方法が提案されてきている。

【0003】 一般的な常圧プラズマ処理方法では、特開平6-2149号公報、特開平7-85997号公報等に記載されているように、主に処理槽内部において、固体誘電体等で被覆した平行平板型電極間に被処理体を設置し、処理槽に処理ガスを導入し、電極間に電圧を印加し、発生したプラズマで被処理体を処理する方法が採られている。これらの方法は、平らな電極を平行に対向させ、この電極間の空間中に被処理体を配置させて処理を行うものであり、被処理体全体を放電空間に置くために処理強度は得やすいが、被処理体にダメージを与えることになりやすいという問題があった。

【0004】 一方、被処理体の特定部分のみにプラズマ処理を行いやすく、しかも被処理物を連続的に処理することができる装置として、先端にプラズマガス吹き出し口を有するリモート型プラズマ処理装置が開発されてきている。リモート型とは、電極間で発生させたプラズマを放電空間外に配置された被処理体に向けて吹き出すもので、被処理体へのダメージは軽減されるが、従来のタイプと同程度のプラズマでは処理強度が得にくいという問題があり、より高密度のプラズマが必要である。このような装置においては、外側電極を備えた筒状の反応管及び反応管の内部に内側電極を具備した反応管型プラズマ発生装置や一對の固体誘電体等で被覆した平行平板型電極を用いるプラズマ発生装置を具備した放電プラズマ処理装置があるが、対向する電極表面は凹凸のない面にしていて、特に、平らな電極を平行に対向させて常圧でプラズマを発生させた場合には、電極内全体に均一なプラズマを得ることができるよう、対向する面を平面にしていたが、なかなか高密度のプラズマが得られないという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記問題に鑑み、高速処理及び大面積処理に対応可能でかつ、基材にダメージを与えないリモート型プラズマ処理装置において、高密度のプラズマを発生させる電極を有する放電プラズマ処理装置を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、大気圧条件下で発生させたプラズマを放電空間外に配置した被処理基材に接触させて、基材にダメージを与えない均一で高速処理を行う装置において、対向する電極間の距離を面内で部分的に異ならせることにより、高密度のプラズマを発生させることを見出し、本発明を完成させた。

【0007】 すなわち、本発明の第1の発明は、大気圧近傍の圧力下、対向する電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該電極間に処理ガスを導入しパルス状の電界を印加することにより得られる放電プラ

10

20

30

40

50

ズマを、放電空間外に配置された被処理基材に誘導して接触させることを特徴とする放電プラズマ処理装置であって、電極の対向表面が処理ガスの流れ方向に垂直に直方体をならべたような凹凸を有し、両電極の互いに向き合う面が凸面同士及び凹面同士となるように配置されてなることを特徴とする放電プラズマ処理装置である。

【0008】また、本発明の第2の発明は、電極の対向表面の凹凸差が0.1～5mmであることを特徴とする第1の発明に記載の放電プラズマ処理装置である。

【0009】また、本発明の第3の発明は、大気圧近傍の圧力下、対向する電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該電極間に処理ガスを導入しパルス状の電界を印加することにより得られる放電プラズマを、放電空間外に配置された被処理基材に誘導して接触させることを特徴とする放電プラズマ処理装置であって、電極の表面が処理ガスの流れ方向に垂直に円柱を並べたような形状で、互いに向き合う面が円周の頂点同士となるように配置されてなることを特徴とする放電プラズマ処理装置である。

【0010】また、本発明の第4の発明は、電極の対向表面を構成する円柱の直径が0.1～10mmであることを特徴とする第4の発明に記載の放電プラズマ処理装置である。

【0011】また、本発明の第5の発明は、パルス状の電界が、パルス立ち上がり及び／又は立ち下がり時間が10μs以下であることを特徴とする第1～4のいずれかの発明に記載の放電プラズマ処理装置である。

【0012】また、本発明の第6の発明は、パルス状の電界が、電界強度が10～1000kV/cmであることを特徴とする第1～5のいずれかの発明に記載の放電プラズマ処理装置である。

【0013】また、本発明の第7の発明は、第1～6のいずれかの発明に記載の放電プラズマ処理装置を用いて被処理基材を処理する放電プラズマ処理方法である。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明は、大気圧近傍の圧力下、対向する電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該電極間に処理ガスを導入し、該電極間に電界を印加することにより得られる放電プラズマを、放電空間から離れた位置に配置された被処理基材に誘導して接触させて処理する放電プラズマ装置であって、該電極の対向表面が処理ガスの流れ方向に垂直に直方体をならべたような凹凸を有し、両電極の互いに向き合う面が凸面同士及び凹面同士となるように配置されているか、又は、円柱を並べたような形状で、互いに向き合う面が円周の頂点同士となるように配置されてなる放電プラズマ処理装置である。以下に詳細に本発明を説明する。

【0015】本発明の装置の一例を図で説明する。図1及び2は、対向する電極間で発生したプラズマを被処理基材の表面に誘導して接触処理する装置を説明する模式

的断面図である。図1において、対向する電極2及び3で構成する平行平板型電極間に、処理ガスを矢印方向に、処理ガス導入口4から導入し、電源1より電極2と3に電界を印加し、放電空間5でプラズマを発生させ、プラズマ吹き出し口6から処理ガスのプラズマを吹き出し、被処理基材7の表面を処理する装置である。

【0016】本発明の装置による処理方法は、被処理基材が直接高密度プラズマ空間にさらされることが少なく、基材への電気的熱的負担が軽減された優れた方法である。

【0017】本発明において用いる電極の形状としては、平行平板型であって、電極の対向表面は、図1にその断面が示されているように、処理ガスの流れ方向に垂直に直方体をならべたような凹凸を有している。電極の対向する表面には、直方体状の複数の凸部10が設けられている。凸部の高さhは0.05～5mmが好ましく、凸部の幅wは0.1～20mmが好ましく、凸部から次の凸部までの距離である凹部の幅sは0.1～20mmが好ましい。電極2及び3は、互いに向き合う面が凸部面同士及び凹部面同士となるように配置されており、電極間距離dは0.1～10mmが好ましい。なお、凸部10の端部はアーク放電の発生を避けるためエッジを落とすようにするのが好ましい。また、両電極の凹部面同士間の距離は、大気圧でもプラズマが発生することが可能な距離以下である。

【0018】また、本発明においては、電極の対向表面が図2にその断面が示されているように、処理ガスの流れ方向に垂直に複数の円柱を並べたような形状で、互いに向き合う面が円周の頂点同士となるように配置されてなる電極も用いることができる。処理ガスは矢印方向に流され、電極1'及び2'の対向する表面には、円柱状の複数の凸部10'が設けられている。円柱部分の直径1は0.2～10mmが好ましい。電極2'及び3'は、互いに向き合う面が円周の頂点同士となるように配置されており、電極間距離dは0.1～10mmが好ましい。なお、図1及び2において、電極1及び2の対向する面は、固体誘電体で被覆されているが、図示していない。

【0019】本発明において、電極を上記のような形状にし対向する電極間の距離を面内で部分的に異ならせることにより、電極間距離の短いところでは、強いプラズマが発生し、全体として本発明の装置であるリモートソースから吹き出すプラズマの密度を高くすることができる。また、放電空間内で処理ガスの流れに乱れを発生させるので、プラズマ反応の効率を高めることができ、さらに、電極自身の強度をますことができる。

【0020】また、プラズマ吹き出し口は、放電空間の外に配置された被処理基材の目的とする場所に向けて吹き付け易いように、固体誘電体が延長されてプラズマ誘導ノズルを形成してもよく、吹き出し口から被処理基材

10

20

30

40

50

に向けて略垂直にガイドを設けることが好ましい。このガイドにより、プラズマの拡散を防止することができる。

【0021】上記対向する電極の材質としては、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金、金属間化合物等からなるものが挙げられる。

【0022】上記固体誘電体は、電極の対向面の一方又は双方に設置する必要がある。固体誘電体と接地される側の電極が密着し、かつ、接する電極の対向面を完全に覆うようにする。固体誘電体によって覆われずに電極同士が直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じやすい。

【0023】上記固体誘電体の形状は、シート状でもフィルム状でもよく、厚みが0.01~4mmであることが好ましい。厚すぎると放電プラズマを発生するのに高電圧を要することがあり、薄すぎると電圧印加時に絶縁破壊が起こり、アーク放電が発生することがある。また、固体誘電体の形状として、容器型のものも用いることができる。

【0024】固体誘電体の材質としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物等が挙げられる。

【0025】特に、25℃環境下における比誘電率が10以上のものである固体誘電体を用いれば、低電圧で高密度の放電プラズマを発生させることができ、処理効率が向上する。比誘電率の上限は特に限定されるものではないが、現実の材料では18,500程度のものが入手可能であり、本発明に使用出来る。特に好ましくは比誘電率が10~100の固体誘電体である。上記比誘電率が10以上である固体誘電体の具体例としては、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物を挙げることが出来る。

【0026】なお、上記固体誘電体を設けられた対向する電極は、一対のみでなく、複数の電極を対向して配置することにより複数の放電空間を設けることができる。複数の放電空間を設けることにより、大容量の処理ガスのプラズマを発生させることができ、高速処理を行うことができる。

【0027】本発明では、上記電極間に、電界が印加され、プラズマを発生させるが、パルス電界を印加することが好ましく、特に、電界の立ち上がり及び／又は立ち下がり時間が、10μs以下である電界が好ましい。10μsを超えると放電状態がアークに移行しやすくなり不安定なものとなり、パルス電界による高密度プラズマ状態を保持しにくくなる。また、立ち上がり時間及び立ち下がり時間が短いほどプラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行われるが、40ns未満の立ち上がり時間のパルス電界を実現することは、実際には困難である。より

好ましくは50ns~5μsである。なお、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧（絶対値）が連続して増加する時間、立ち下がり時間とは、電圧（絶対値）が連続して減少する時間を指すものとする。

【0028】上記パルス電界の電界強度は、10~1000kV/cmとなるようにするのが好ましい。電界強度が10kV/cm未満であると処理に時間がかかりすぎ、1000kV/cmを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。より好ましくは50kV/cm以上である。

【0029】上記パルス電界の周波数は、0.5~100kHzであることが好ましい。0.5kHz未満であるとプラズマ密度が低いため処理に時間がかかりすぎ、100kHzを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。より好ましくは、1~100kHzであり、このような高周波数のパルス電界を印加することにより、処理速度を大きく向上させることができる。

【0030】また、上記パルス電界におけるひとつのパルス継続時間は、0.5~200μsであることが好ましい。0.5μs未満であると放電が不安定なものとなり、200μsを超えるとアーク放電に移行しやすくなる。より好ましくは、3~200μsである。ここで、ひとつのパルス継続時間とは、ON、OFFの繰り返しからなるパルス電界における、ひとつのパルスの連続するON時間を言う。

【0031】上記大気圧近傍の圧力下とは、1.333×10⁴~10.664×10⁴Paの圧力下を指す。中でも、圧力調整が容易で、装置が簡便になる9.331×10⁴~10.397×10⁴Paの範囲が好ましい。

【0032】大気圧近傍の圧力下では、ヘリウム、ケトン等の特定のガス以外は安定してプラズマ放電状態が保持されずに瞬時にアーク放電状態に移行することが知られているが、パルス状の電界を印加することにより、アーク放電に移行する前に放電を止め、再び放電を開始するというサイクルが実現されると考えられる。

【0033】大気圧近傍の圧力下においては、本発明のパルス状の電界を印加する方法によって、初めて、ヘリウム等のプラズマ放電状態からアーク放電状態に至る時間が長い成分を含有しない雰囲気において、安定して放電プラズマを発生させることが可能となる。

【0034】なお、本発明の方法によれば、プラズマ発生空間中に存在する気体の種類を問わずグロー放電プラズマを発生させることが可能である。公知の低圧条件下におけるプラズマ処理はもちろん、特定のガス雰囲気下の大気圧プラズマ処理においても、外気から遮断された密閉容器内で処理を行うことが必須であったが、本発明のグロー放電プラズマ処理方法によれば、開放系、あるいは、気体の自由な流失を防ぐ程度の低気密系での処理が可能となる。

【0035】本発明で用いる処理ガスとしては、電界、

好ましくはパルス電界を印加することによってプラズマを発生するガスであれば、特に限定されず、処理目的により種々のガスを使用できる。

【0036】本発明で処理できる被処理基材としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、アクリル樹脂等のプラスチック、ガラス、セラミック、金属等が挙げられる。基材の形状としては、板状、フィルム状等のものが挙げられるが、特にこれらに限定されない。本発明の表面処理方法によれば、様々な形状を有する基材の処理に容易に対応することができる。

【0037】上記処理においては、放電プラズマ発生空間に存在する気体（以下、処理用ガスという。）の選択により任意の処理が可能である。

【0038】上記処理用ガスとして、 CF_4 、 C_2F_6 、 $CClF_3$ 、 SF_6 等のフッ素含有化合物ガスを用いることによって、撥水性表面を得ることができる。

【0039】また、処理用ガスとして、 O_2 、 O_3 、水、空気等の酸素元素含有化合物、 N_2 、 NH_3 等の窒素元素含有化合物、 SO_2 、 SO_3 等の硫黄元素含有化合物を用いて、基材表面にカルボニル基、水酸基、アミノ基等の親水性官能基を形成させて表面エネルギーを高くし、親水性表面を得ることができる。また、アクリル酸、メタクリル酸等の親水基を有する重合性モノマーを用いて親水性重合膜を堆積することもできる。

【0040】さらに、 Si 、 Ti 、 Sn 等の金属の金属-水素化合物、金属-ハロゲン化合物、金属アルコール等の処理用ガスを用いて、 SiO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 等の金属酸化物薄膜を形成させ、基材表面に電気的、光学的機能を与えることができ、ハロゲン系ガスを用いてエッチング処理、ダイシング処理を行ったり、酸素系ガスを用いてレジスト処理や有機物汚染の除去を行ったり、アルゴン、窒素等の不活性ガスによるプラズマで表面クリーニングや表面改質を行うこともできる。

【0041】経済性及び安全性の観点から、上記処理用ガス単独雰囲気よりも、以下に挙げるような希釈ガスによって希釈された雰囲気中で処理を行うことが好ましい。希釈ガスとしては、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン等の希ガス、窒素気体等が挙げられる。これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。また、希釈ガスを用いる場合、処理用ガスの割合は1～10体積%であることが好ましい。

【0042】なお、上述したように、雰囲気ガスとしては電子を多く有する化合物の方がプラズマ密度を高め高速処理を行う上で有利である。よって入手の容易さと経済性、処理速度を考慮した上で最も望ましい選択は、アルゴン及び／又は窒素を希釈ガスとして含有する雰囲気である。

【0043】本発明のパルス電界を用いた大気圧放電で

は、全くガス種に依存せず、電極間において直接大気圧下で放電を生じせしめることが可能であり、より単純化された電極構造、放電手順による大気圧プラズマ装置、及び処理手法でかつ高速処理を実現することができる。また、パルス周波数、電圧、電極間隔等のパラメータにより処理に関するパラメータも調整できる。

【0044】

【実施例】本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0045】実施例1 図1に示す形状の電極を用いてスライドガラスのエッチング処理を行った。対向電極は、表面に0.5mm厚のアルミナをコーティングした幅150mm×長さ100mmのSUS製平行平板型電極を用い、電極表面の凸部の高さhが0.2mm、凸部の幅wが2mm、凸部から次の凸部までの距離sが2mm、対向させた凸部同士の距離dが1.8mmとした。ただし、凸部のエッジが鋭角であるとアーク放電になりやすいので凸部エッジを落とした形状とした。処理ガスとして、 $CF_4 = 800 \text{ cc/min} + O_2 = 200 \text{ cc/min}$ で導入し、 $V_{pp} = 18 \text{ kV}$ 、周波数10KHz、パルス立ち上がり速度5 μs 、処理時間60secで処理を行った。処理後のスライドガラス表面のエッチング深さをDektakで測定したところ1ミクロンであった。

【0046】比較例1 電極間距離を1.8mmに設定した表面が平らな電極を対向させたリモートソースを用いる以外は、実施例と同一様にしてスライドガラスのエッチング処理を行った。処理後のスライドガラス表面のエッチング深さをDektakで測定したところ0.85ミクロンであった。

【0047】

【発明の効果】本発明の常圧プラズマ処理装置は、高速処理及び大面積処理に対応可能でかつ、被処理基材に熱的、電氣的ダメージを与えない簡便な装置構成であり、そこで用いる電極は、対向する電極間の距離を面内で部分的に異ならせ、電極間距離の短いところでは、強いプラズマを発生させ、放電空間内で処理ガスの流れに乱れを発生させるので、全体として密度の高いプラズマを発生させプラズマ反応の効率を高めることができる。したがって、この処理装置を用いたプラズマ処理方法において、インライン化及び高速化を実現するのに有効に用いることができる。これにより、処理時間の短縮化、コスト低下が可能になり、従来では不可能あるいは困難であった様々な用途への展開が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電極の形状を説明する図である。

【図2】本発明の電極の形状を説明する図である。

【符号の説明】

1 電源（高電圧パルス電源）

2、2'、3、3' 電極

4 処理ガス導入口

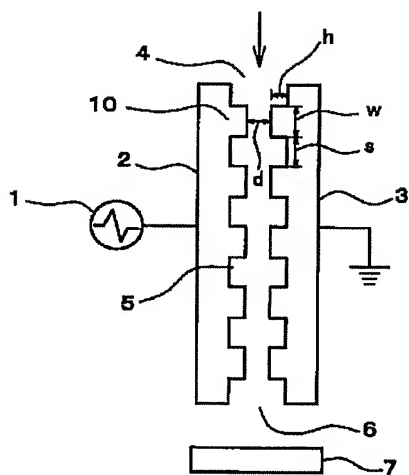
5 放電空間

* 6 プラズマ吹き出し口

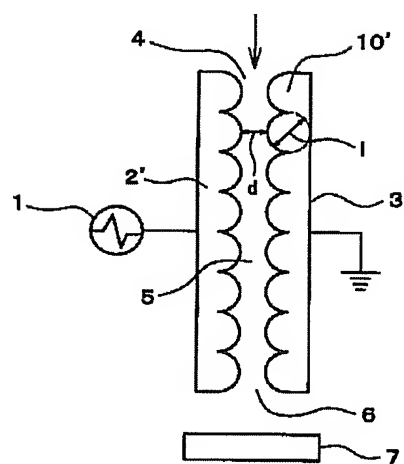
7 被処理基材

* 10、10' 電極表面凸部

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G059 AA08 AB19 AC30 BB01 BB13
 4G075 AA03 AA24 AA30 AA42 BA05
 BC06 BD14 CA14 CA15 CA16
 CA47 CA63 DA02 EB42 EC21
 EE01 EE12 FB02 FB04 FB06
 FB12 FC15
 4K030 AA02 AA05 AA11 BA44 BA45
 BA46 FA03 JA09 JA14 KA15
 KA30

NOTICES *

WO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

***** shows the word which can not be translated.

In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

Claim(s)]

Claim 1] A solid dielectric is installed in at least one opposed face of an electrode which counters under a pressure near the atmospheric pressure, Discharge plasma obtained by introducing raw gas into inter-electrode [concerned], and impressing a pulse form electric field, It is a discharge plasma processor taking a processed substrate arranged outside discharge space derive and contact, A discharge plasma processor being arranged and becoming so that a field which has the unevenness with which the opposite surface of an electrode was able to be located in a rectangular parallelepiped at right angles to a flow direction of raw gas, and where two electrodes face mutually may turn into convexes and concave surfaces

Claim 2] The discharge plasma processor according to claim 1, wherein a concavo-convex difference on the surface of opposite of an electrode is 0.1-5 mm.

Claim 3] A solid dielectric is installed in at least one opposed face of an electrode which counters under a pressure near the atmospheric pressure, Discharge plasma obtained by introducing raw gas into inter-electrode [concerned], and impressing a pulse form electric field, Are a discharge plasma processor taking a processed substrate arranged outside discharge space derive and contact, and in shape with which the surface of an electrode compared a pillar at right angles to a flow direction of raw gas. A discharge plasma processor being arranged and becoming so that a field which faces mutually may become the peak of the circumference.

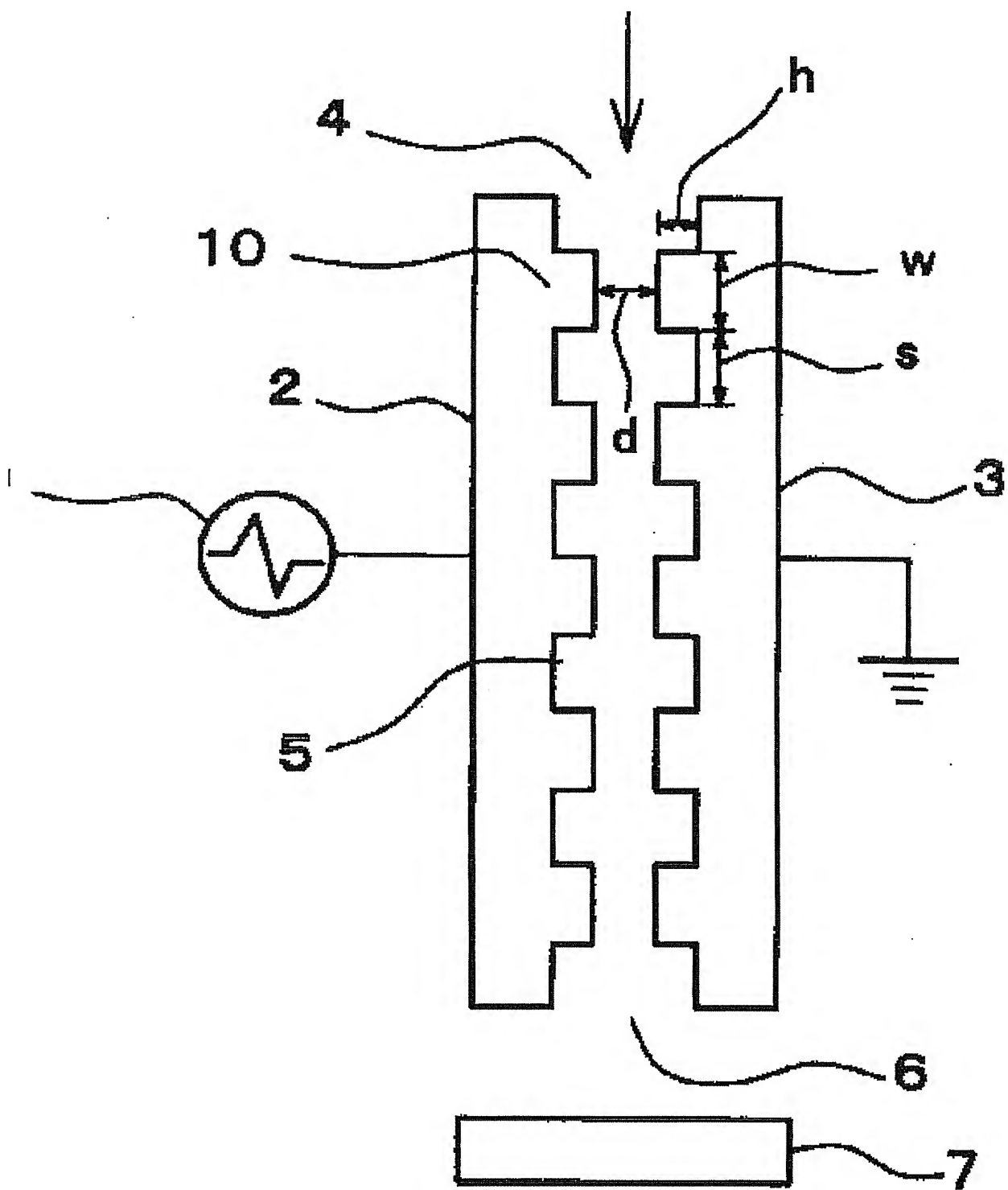
Claim 4] The discharge plasma processor according to claim 3, wherein a diameter of a pillar which constitutes the opposite surface of an electrode is 0.1-10 mm.

Claim 5] A discharge plasma processor given in any 1 paragraph of claims 1-4 to which a pulse form electric field is characterized by a pulse standup and/or falling time being 10 or less microseconds.

Claim 6] A discharge plasma processor given in any 1 paragraph of claims 1-5 to which a pulse form electric field is characterized by field intensity being 10 - 1000 kV/cm.

Claim 7] A discharge plasma processing method which processes a processed substrate using a discharge plasma processor of a statement in any 1 paragraph of claims 1-6.

Translation done.]



NOTICES *

'0 and INPIT are not responsible for any
images caused by the use of this translation.

.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

.**** shows the word which can not be translated.

.In the drawings, any words are not translated.

ETAILED DESCRIPTION

Detailed Description of the Invention]

0001]

Field of the Invention]This invention relates to the device which changed selectively the distance between
the counterelectrodes in the device which carries out ordinary pressure plasma treatment of the processed
object in the position which is distant from discharge space especially about the ordinary pressure plasma
treatment apparatus under the pressure near the atmospheric pressure.

0002]

Description of the Prior Art]The method of generating glow discharge plasma under low-pressure
conditions, and performing thin film forming on the surface treatment of a processed object or a processed
object from the former, is put in practical use. However, a vacuum chamber, an evacuation device, etc. are
required for the processing under these low-pressure conditions, and the surface treatment device became
expensive, and when processing a large area substrate etc., it was hardly used. For this reason, the method
of generating discharge plasma under the pressure near the atmospheric pressure has been proposed.

0003]In a general ordinary pressure plasma processing method, as indicated to JP,6-2149,A, JP,7-
5997,A, etc., In the inside of a processing tub, a processed object is installed in the parallel plate type inter-
electrode covered with the solid dielectric etc., raw gas is introduced into a processing tub, and the method
of impressing voltage to inter-electrode and processing a processed object with the generated plasma is
mainly taken. These methods make an even electrode counter in parallel, and process by arranging a
processed object all over this inter-electrode space.

In order to put the whole processed object on discharge space, it was easy to obtain processing strength,
but there was a problem that a damage would be easy to be given to a processed object.

0004]On the other hand, it is easy to perform plasma treatment only to the particular part of a processed
object, and the remote type plasma treatment apparatus which has a plasma gas diffuser at a tip has been
developed as a device which can moreover process a processed material continuously. Although the
plasma generated in inter-electrode is blown off towards the processed object arranged outside discharge
space and the damage to a processed object is reduced, with plasma comparable as the conventional type
remote type has a problem of [in processing strength] a stake for obtaining, and higher-density plasma is
required for it. Although the inside provided with the ground electrode of a tubed coil and a coil has a
discharge plasma processor possessing the plasma generator using the parallel plate type electrode

covered with the coil type plasma generator possessing an inner electrode, the solid dielectric of the couple, etc. in such a device, The electrode surface which counters was made into the field without unevenness. When an even electrode was made to counter in parallel and plasma was especially generated in ordinary pressure, the field which counters was made into the flat surface so that uniform plasma could be acquired [whole] an electrode, but there was a problem that very much high-density plasma was not acquired. 1005]

Problem(s) to be Solved by the Invention]An object of this invention is to provide the discharge plasma processor which has an electrode which generates high-density plasma in the remote type plasma treatment apparatus which can respond to high speed processing and large area processing, and does not give a damage to a substrate in view of the above-mentioned problem. 1006]

Means for Solving the Problem]In a device which this invention persons make a processed substrate which is arranged plasma generated under atmospheric pressure conditions outside discharge space as a result of inquiring wholeheartedly that an aforementioned problem should be solved contact, and does not give a damage to a substrate and which is uniform and performs high speed processing, By changing an inter-electrode distance which counters selectively in a field, it found out that high-density plasma might be generated and this invention was completed.

1007]Namely, an invention of the 1st of this invention installs a solid dielectric in at least one opposed face of an electrode which counters under a pressure near the atmospheric pressure, Discharge plasma obtained by introducing raw gas into inter-electrode [concerned], and impressing a pulse form electric field, It is a discharge plasma processor making a processed substrate arranged outside discharge space derive and contact, It is a discharge plasma processor being arranged and becoming so that a field which has the unevenness with which the opposite surface of an electrode was able to be located in a rectangular parallelepiped at right angles to a flow direction of raw gas, and where two electrodes face mutually may turn into convexes and concave surfaces.

1008]An invention of the 2nd of this invention is a discharge plasma processor given in the 1st invention, wherein a concavo-convex difference on the surface of opposite of an electrode is 0.1-5 mm.

1009]An invention of the 3rd of this invention installs a solid dielectric in at least one opposed face of an electrode which counters under a pressure near the atmospheric pressure, Discharge plasma obtained by introducing raw gas into inter-electrode [concerned], and impressing a pulse form electric field, Are a discharge plasma processor making a processed substrate arranged outside discharge space derive and contact, and in shape with which the surface of an electrode compared a pillar at right angles to a flow direction of raw gas. It is a discharge plasma processor being arranged and becoming so that a field which faces mutually may become the peaks of the circumference.

1010]An invention of the 4th of this invention is a discharge plasma processor given in the 4th invention, wherein a diameter of a pillar which constitutes the opposite surface of an electrode is 0.1-10 mm.

1011]An invention of the 5th of this invention is a discharge plasma processor given in the 1-4th ones to which a pulse form electric field is characterized by a pulse standup and/or falling time being 10 or less nanoseconds of inventions.

1012]An invention of the 6th of this invention is a discharge plasma processor given in the 1-5th ones to which a pulse form electric field is characterized by field intensity being 10 - 1000 kV/cm of inventions.

013]An invention of the 7th of this invention is a discharge plasma processing method which processes a processed substrate using a discharge plasma processor of a statement to the 1-6th ones of inventions.

014]

Embodiment of the Invention]This invention installs a solid dielectric in at least one opposed face of the electrode which counters under the pressure near the atmospheric pressure, The discharge plasma obtained by introducing raw gas into inter-electrode [concerned], and impressing an electric field to this inter-electrode one, It is a discharge plasma device which is derived and contacted to the processed substrate arranged at the position which is distant from discharge space, and is processed, . [whether it is arranged so that the field which has the unevenness with which the opposite surface of this electrode was able to be located in the rectangular parallelepiped at right angles to the flow direction of raw gas and where two electrodes face mutually may turn into convexes and concave surfaces, and] Or it is the shape which put the pillar in order and is a discharge plasma processor which is arranged and becomes so that the field which faces mutually may become the peaks of the circumference. This invention is explained in detail below.

015]An example of the device of this invention is explained by a diagram. Drawing 1 and 2 are the typical sectional views explaining the device which derives the plasma generated in inter-electrode [which counters] to the surface of a processed substrate, and carries out contact treatment. To the parallel plate type inter-electrode constituted from the electrodes 2 and 3 which counter in drawing 1. It is a device which introduces raw gas into an arrow direction from the raw gas feed port 4, impresses an electric field to the electrodes 2 and 3 from the power supply 1, generates plasma in the discharge space 5, blows off the plasma of raw gas from the plasma diffuser 6, and processes the surface of the processed substrate 7.

016]The disposal method by the device of this invention has that a processed substrate is directly exposed little] to high-density-plasma space, and is an outstanding method by which the electric thermal burden to the substrate was eased.

017]As shape of an electrode of using in this invention, it is a parallel plate type, and the opposite surface of an electrode has the unevenness which was able to be located in the rectangular parallelepiped at right angles to the flow direction of raw gas as the section is shown in drawing 1. Two or more heights 10 of rectangular parallelepiped shape are formed in the surface on which an electrode counters. As for height h of heights, 0.05-5 mm is preferred, as for the width w of heights, 0.1-20 mm is preferred, and, as for the widths of the crevice which is the distance from heights to the following heights, 0.1-20 mm is preferred. The electrodes 2 and 3 are arranged so that the field which faces mutually may turn into heights sides and recessed faces, and as for the inter electrode distance d, 0.1-10 mm is preferred. As for the end of the heights 10, it is preferred to drop edge in order to avoid generating of arc discharge. The distance between the recessed faces of two electrodes is below the distance which can be occurred by plasma also in atmospheric pressure.

018]In this invention, the opposite surface of an electrode is the shape which arranged two or more pillars in the flow direction of raw gas vertically as the section was shown in drawing 2, and the electrode which is arranged and becomes so that the field which faces mutually may become the peaks of the circumference can also be used. raw gas -- an arrow direction -- passing -- having -- an electrode -- one -- ' -- and -- two -- counter -- the surface -- **** -- being cylindrical -- plurality -- heights -- ten -- ' -- providing -- having -- *** . As for the diameter l of a pillar portion, 0.2-10 mm is preferred. It is arranged so that the field which

ices mutually in the electrodes 2 and 3 may become the peaks of the circumference, and as for the inter electrode distance d , 0.1-10 mm is preferred. In drawing 1 and 2, the field where the electrodes 1 and 2 counter is not illustrated, although covered with the solid dielectric.

0019]In this invention, by changing selectively an inter-electrode distance which makes an electrode the above shape and counters in a field, when inter electrode distance is short, strong plasma occurs and density of the plasma which blows off from the remote source which is a device of this invention as a whole can be made high. Since the flow of raw gas is made to generate disorder in discharge space, the efficiency of a plasma reaction can be raised and a trout roe can do an electrode's own intensity further.

0020]As for a plasma diffuser, it is preferred for a solid dielectric to be extended, to form a plasma induction nozzle, and to provide a guide in an abbreviated perpendicular towards a processed substrate from a diffuser so that it may be easy to spray towards the place made into the purpose of the processed substrate arranged outside discharge space. Diffusion of plasma can be prevented by this guide.

0021]As construction material of the above-mentioned electrode which counters, what consists of alloys, such as metal simple substances, such as copper and aluminum, stainless steel, and brass, an intermetallic compound, etc. is mentioned.

0022]It is necessary to install the above-mentioned solid dielectric in one side or the both sides of an opposed face of an electrode. A solid dielectric and the electrode of the side grounded stick, and cover the opposed face of the touching electrode thoroughly. If there is a part where electrodes counter directly without being covered with a solid dielectric, it will be easy to produce arc discharge from there.

0023]A sheet shaped or film state may be sufficient as the shape of the above-mentioned solid dielectric, and it is preferred that thickness is 0.01-4 mm. When too thick, high tension may be taken to generate discharge plasma, when too thin, a dielectric breakdown may happen at the time of voltage impressing, and arc discharge may occur. A container mold thing can also be used as shape of a solid dielectric.

0024]As construction material of a solid dielectric, multiple oxides, such as metallic oxides, such as plastic; such as polytetrafluoroethylene and polyethylene terephthalate, glass, a silicon dioxide, an aluminum oxide, zirconium dioxide, and a titanium dioxide, and barium titanate, etc. are mentioned, for example.

0025]If the specific inductive capacity under 25 ** environment uses especially the solid dielectric which are ten or more things, high-density discharge plasma can be generated by the low voltage, and processing efficiency will improve. Although the maximum in particular of specific inductive capacity is not limited, with an actual material, it is available and about 18,500 thing can use it for this invention. Specific inductive capacity is a solid dielectric of 10-100 especially preferably. As an example of a solid dielectric in which the above-mentioned specific inductive capacity is ten or more, multiple oxides, such as metallic oxides, such as zirconium dioxide and a titanium dioxide, and barium titanate, can be mentioned.

0026]The electrode which was able to provide the above-mentioned solid dielectric and which counters can provide two or more discharge space by arranging not only a couple but two or more electrodes face to face. By providing two or more discharge space, the plasma of mass raw gas can be generated and high speed processing can be performed.

0027]Although an electric field is impressed to the above-mentioned inter-electrode one and plasma is generated in this invention, it is preferred to impress a pulsed electric field and the electric field whose standup and/or falling time of an electric field are 10 or less microseconds is preferred especially. If it exceeds 10 microseconds, a discharge state will become being easy to shift to an arc unstable, and it will

become difficult to hold the high-density-plasma state by a pulsed electric field. Ionization of the gas in the case of a plasma generation is efficiently performed so that build up time and falling time are short, but it is actually difficult to realize the pulsed electric field of the build up time for less than 40 ns. They are 50 ns - 500 ns more preferably. Time for voltage (absolute value) to increase build up time here continuously and falling time shall refer to time for voltage (absolute value) to decrease continuously.

028]As for the field intensity of the above-mentioned pulsed electric field, it is preferred to make it become 10 - 1000 kV/cm. If processing takes time too much as field intensity is less than 10 kV/cm, and 1000 kV/cm is exceeded, it will become easy to generate arc discharge. They are 50 or more kV/cm more preferably.

029]As for the frequency of the above-mentioned pulsed electric field, it is preferred that it is 0.5-100 kHz. If processing takes time too much since plasma density is low as it is less than 0.5 kHz, and it exceeds 100 kHz, it will become easy to generate arc discharge. More preferably, it is 1-100 kHz and processing speed can be greatly raised by impressing the pulsed electric field of such high frequency.

030]As for one pulse length in the above-mentioned pulsed electric field, it is preferred that it is 0.5 to 200 microseconds. Discharge becomes being less than 0.5 microsecond with an unstable thing, and if it exceeds 200 microseconds, it will become easy to shift to arc discharge. It is 3 to 200 microseconds more preferably. Here, one pulse length means the ON time which one pulse in the pulsed electric field which consists of a repetition of ON and OFF follows.

031]The bottom of the pressure near [above-mentioned] the atmospheric pressure refers to the bottom of the pressure of 1.333×10^{-4} - 10.664×10^{-4} Pa. Especially, pressure regulation is easy and the range of 1.331×10^{-4} to which a device becomes simple - 10.397×10^{-4} Pa is preferred.

032]Although shifting to an arc discharging state in an instant, without being stabilized except specific gas such as helium and ketone, and holding a plasma discharge state is known under the pressure near the atmospheric pressure, By impressing a pulse form electric field, before shifting to arc discharge, discharge is stopped, and it is thought that the cycle of starting discharge again is realized.

033]It becomes possible not to stabilize time to result in an arc discharging state from the plasma discharge state of helium etc. without the method of impressing the pulse form electric field of this invention under the pressure near the atmospheric pressure, in the atmosphere which does not contain a long ingredient, and to generate discharge plasma.

034]According to the method of this invention, it is possible to generate glow discharge plasma regardless of the kind of gas which exists all over plasma generation space. Although it was indispensable to have processed also in the atmospheric pressure plasma treatment under a specific gas atmosphere within the well-closed container intercepted from the open air as well as the plasma treatment under publicly known low-pressure conditions, According to the glow-discharge-plasma-treatment method of this invention, processing by the open system or the low airtight system of the grade which prevents a free gaseous spill is attained.

035]As raw gas used by this invention, if it is an electric field and the gas emitted [plasma] by impressing a pulsed electric field preferably, it is not limited in particular but various gas can be used by a processing purpose.

036]As a processed substrate which can be processed by this invention, plastics, such as polyethylene, polypropylene, polystyrene, polycarbonate, polyethylene terephthalate, polytetrafluoroethylene, and an

acrylic resin, glass, ceramics, metal, etc. are mentioned. As shape of a substrate, although things, such as tubular and film state, are mentioned, it is not limited to in particular these. According to the surface treatment method of this invention, it can respond to processing of a substrate in which it has various shape easily.

[037] In the above-mentioned processing, arbitrary processings are possible by selection of the gas (henceforth the gas for processing) which exists in discharge plasma generated space.

[038] As the above-mentioned gas for processing, the water-repellent surface can be obtained by using fluorine containing compound gas, such as CF_4 , C_2F_6 , CClF_3 , and SF_6 .

[039] As gas for processing, oxygen-elements content compounds, such as O_2 , O_3 , water, and air, Using sulfur element content compounds, such as nitrogen element content compounds, such as N_2 and NH_3 ,

O_2 , and SO_3 , hydrophilic functional groups, such as a carbonyl group, a hydroxyl group, and an amino group, can be made to be able to form in a base material surface, surface energy can be made high, and a hydrophilic surface can be acquired. A hydrophilic polymerization film can also be deposited using the polymerization nature monomer which has hydrophilic groups, such as acrylic acid and methacrylic acid.

[040] The metal-hydride of metal, such as Si, Ti, and Sn, a metal-halogenated compound, Using the gas for processing, such as metal alcoholate, SiO_2 , TiO_2 , . Make metal oxide thin films, such as SnO_2 , form, and electric to a base material surface An optical function can be given, an etching process and dicing treatment can be performed using halogen system gas, removal of a resist process or organic matter contamination can be performed using oxygen system gas, or surface cleaning and surface treatment can also be performed with the plasma by inactive gas, such as argon and nitrogen.

[041] It is preferred to process from a viewpoint of economical efficiency and safety in the atmosphere diluted rather than the above-mentioned gas independent atmosphere for processing by dilution gas which is listed to below. As dilution gas, rare gas, such as helium, neon, argon, and a xenon, a nitrogen gas, etc. are mentioned. These may be independent, or may mix and use two or more sorts. As for the rate of the gas for processing, when using dilution gas, it is preferred that it is one to 10 volume %.

[042] It is advantageous, when the direction of the compound which has many electrons as a controlled atmosphere raises plasma density and high speed processing is performed, as mentioned above. Therefore the selection most desirable after considering economical efficiency and processing speed as the ease of acquisition is an atmosphere which contains argon and/or nitrogen as dilution gas.

[043] In the atmospheric pressure discharge using the pulsed electric field of this invention, it is not dependent on a type of gas at all, and it is possible to produce discharge under atmospheric pressure directly and to cheat in inter-electrode, and it is an atmospheric pressure plasma device by the electrode structure and the discharge procedure which were simplified more, and a processing method, and high speed processing can be realized. The parameter about processing can also be adjusted with parameters, such as pulse frequency, voltage, and an electrode spacing.

[044]

Example] Although this invention is explained still in detail based on an example, this invention is not limited only to these examples.

[045] The etching process of slide glass was performed using the electrode of the shape shown in example

drawing 1. The product parallel plate type electrode made from SUS with a 150 mm[in width] x length of 100 mm which coated the surface with alumina of 0.5-mm thickness is used for a counterelectrode, The distance d of the heights which the distance s from 2 mm and heights to the following heights made counter h / of the heights of an electrode surface / height / width / w / of 0.2 mm and heights] 2 mm could be 1.8 mm. However, since it was easy to become arc discharge for the edge of heights to be an acute angle, it was considered as the shape where heights edge was dropped. As raw gas, it introduced by $CF_4=800$ cc/min+ $O_2=200$ cc/min and processed by V_{p-p} 18kV, the frequency of 10 kHz, 5 microseconds of pulse rate of rise, and 60 sec of processing time. It was 1 micron when the etched depth on the surface of slide glass after processing was measured by Dektak.

1046]The etching process of slide glass was performed like the example convex except using the remote source which the electrode with the even surface which set comparative example 1 inter electrode distance s 1.8 mm was made to counter. It was 0.85 micron when the etched depth on the surface of slide glass after processing was measured by Dektak.

1047]

Effect of the Invention]The ordinary pressure plasma treatment apparatus of this invention are thermal to a processed substrate, and a simple equipment configuration [respond / to high speed processing and large area processing / it / and] which does not give an electric damage.

When, since the electrode to be used changes an inter-electrode distance which counters selectively in a field, it generates strong plasma when inter electrode distance is short, and it makes the flow of raw gas generate disorder in discharge space, it generates plasma high-density as a whole, and can raise the efficiency of a plasma reaction.

Therefore, in the plasma processing method using this processing unit, it can use effectively in realizing miniaturizing and improvement in the speed. Thereby, shortening of processing time and a cost fall are attained and the deployment of them to various uses which were impossible or difficult is attained in the former.

[translation done.]

NOTICES *

WO and INPIT are not responsible for any
images caused by the use of this translation.

.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

.**** shows the word which can not be translated.

.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

Drawing 1]It is a figure explaining the shape of the electrode of this invention.

Drawing 2]It is a figure explaining the shape of the electrode of this invention.

[Description of Notations]

Power supply (high voltage pulse power)

, 2, 3, 3' electrode

Raw gas feed port

Discharge space

Plasma diffuser

Processed substrate

0 and 10' electrode surface heights

[translation done.]

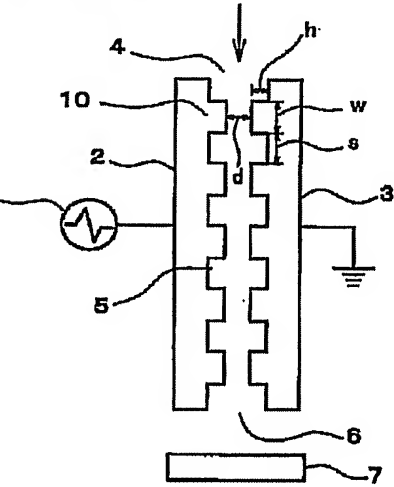
NOTICES *

’0 and INPIT are not responsible for any
images caused by the use of this translation.

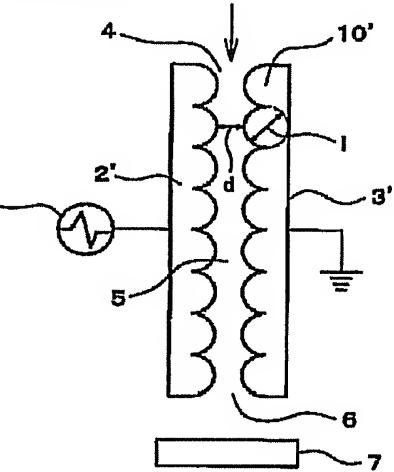
.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
**** shows the word which can not be translated.
.In the drawings, any words are not translated.

RAWINGS

Drawing 1]



Drawing 2]



translation done.]